

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-187993

(43)Date of publication of application : 08.07.1994

(51)Int.Cl.

H01M 4/58  
H01M 4/02  
H01M 10/40

(21)Application number : 05-212988

(71)Applicant : TECHNOL FINANCE CORP PTY LTD

(22)Date of filing : 27.08.1993

(72)Inventor : MICHAEL MEIKPEASE TATSUKIREI GUMMOW ROSALIND J

(30)Priority

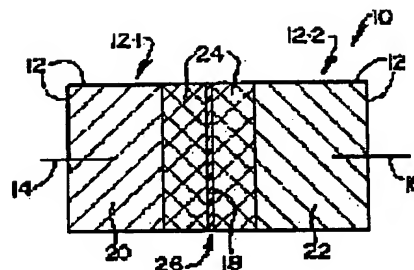
Priority number : 92 6544 Priority date : 28.08.1992 Priority country : ZA

## (54) ELECTROCHEMICAL CELL

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide an electrochemical cell and a method for manufacturing the electrochemical cell.

CONSTITUTION: An electrochemical cell includes a cell housing 12, a cathode 22 placed inside the cell housing an including an electrochemical active compound having a spinel structure of the general formula:  $\text{Li}_1\text{D}_x/\text{bMn}_{2-x}\text{O}_4+\text{d}$  (in the formula, (i)  $0 \leq x < 0.33$  (ii)  $0 \leq d < 0.5$ , with the proviso that the values of (X) and (d) are selected so that the oxidized state N of manganese cation is  $3.5 < N < 4.0$ , (iii) D is a metal cation, (iv) (b) is the oxidized state of D), and an electrolyte 24 placed inside the cell housing. The cell housing, the electrolyte, and the cathode are so arranged that charging potential can be applied to the cell so that lithium from the cathode forms at least a portion of an anode inside the cell housing, that the electrolyte binds the cathode electrochemically to the anode, and that the cathode is electrically insulated from the anode.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 16.08.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-187993

(43)公開日 平成6年(1994)7月8日

(51)IntCl<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

FI

技術表示箇所

H01M 4/58

4/02

10/40

C

Z

審査請求 未請求 請求項の数14(全 12 頁)

(21)出願番号 特願平5-212988

(22)出願日 平成5年(1993)8月27日

(31)優先権主張番号 92/6544

(32)優先日 1992年8月28日

(33)優先権主張国 南アフリカ(ZA)

(71)出願人 591084089

テクノロジー・ファイナンス・コーポレイ  
ション(プロプライエタリィ)・リミテツ  
ド

TECHNOLOGY FINANCE  
CORPORATION (PROPRIE  
TARY) LIMITED

南アフリカ共和国、トランスバール・プロ  
ビンス、サンドトン、グレイストン・ドラ  
イブ・72、ダロス・バンク・ビルディン  
グ、セカンド・フロアー

(74)代理人 弁理士 川口 義雄 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 電気化学セル

(57)【要約】

【目的】 電気化学セル及び電気化学セルの製造方法を提供する。

【構成】 セルハウジングと、セルハウジング内に配置され、スピネル型構造の一般式： $Li_1D_{x/b}Mn_{2-x}O_{4+d}$  (式中、(i)  $x$ は $0 \leq x < 0.33$ 、(ii)  $d$ は $0 \leq d < 0.5$ 、但し $x$ 及び $d$ の値はマンガンカチオンの酸化状態 $N$ が $3.5 < N < 4.0$ となるように選択され、(iii)  $D$ は金属カチオンであり、(iv)  $b$ は $D$ の酸化状態である)を有する電気化学的活性化化合物を含むカソードと、セルハウジング内に配置された電解質とを含む電気化学セルであって、セルハウジング、電解質及びカソードが、カソードからのリチウムがセルハウジング内でアノードの少なくとも一部を形成するように充電電位をセルに印加することができ、電解質がカソードをアノードに電気化学的に結合し、またカソードをアノードから電氣的に絶縁するように配置されている。

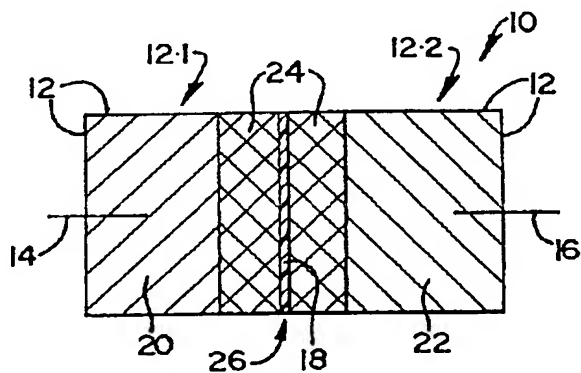


FIG 25

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 セルハウジングと、セルハウジング内に配置されており、スピネル型構造を有すると共に一般式： $Li_{1-x}D_xMn_{2-x}O_{4+d}$ （式中、(i)  $x$ は $0 \leq x < 0.33$ となるような数であり、(ii)  $d$ は $0 \leq d < 0.5$ となるような数であり、但し $x$ 及び $d$ の値はマンガンカチオンの酸化状態 $N$ が $3.5 < N < 4.0$ となるように選択され、(iii)  $D$ は1価又は多価金属カチオンであり、(iv)  $b$ は $D$ の酸化状態である）を有するリチウム、マンガン及び酸素からなる少なくとも1種の電気化学的に活性な化合物を含むカソードと、セルハウジング内に配置された電解質とを含む電気化学セルであって、セルハウジング、電解質及びカソードが、カソードからのリチウムがセルハウジング内でアノードの少なくとも一部を形成するように充電電位をセルに印加することができ、電解質がカソードをアノードに電気化学的に結合し、またカソードをアノードから電気的に絶縁するように配置されている電気化学セル。

【請求項2】 化合物中、 $D$ が $Li$ であり、従って $b$ が1であり、式(1)が $Li_{1-x}Mn_{2-x}O_{4+d}$ であることを特徴とする請求項1に記載の電気化学セル。

【請求項3】 化合物中、 $D$ が $Mg$ であり、従って $b$ が2であり、式(1)が $Li_{1-x}Mg_{x/2}Mn_{2-x}O_{4+d}$ であることを特徴とする請求項1に記載の電気化学セル。

【請求項4】 化合物中、 $D$ が $Co$ であり、従って $b$ が3であり、式(1)が $Li_{1-x}Co_{x/3}Mn_{2-x}O_{4+d}$ であることを特徴とする請求項1に記載の電気化学セル。

【請求項5】 化合物中、 $0 \leq x < 0.2$ 且つ $0 \leq d < 0.2$ であり、従って $3.5 < N < 3.78$ であることを特徴とする請求項1から4のいずれか一項に記載の電気化学セル。

【請求項6】 化合物中、 $0 \leq x \leq 0.1$ 且つ $0 \leq d \leq 0.1$ であり、従って $3.5 < N \leq 3.74$ であることを特徴とする請求項5に記載の電気化学セル。

【請求項7】 化合物中、 $d = 0$ 且つ $0 < x \leq 0.1$ であり、従って $3.5 < N \leq 3.63$ であることを特徴とする請求項6に記載の電気化学セル。

【請求項8】 化合物中、 $0 < x \leq 0.05$ であり、従って $3.5 < N \leq 3.56$ であることを特徴とする請求項7に記載の電気化学セル。

【請求項9】 セルハウジングが電気化学的に活性なリチウムをアノードの少なくとも一部として最初から含んでおり、アノードがアノード末端に電気化学的に接続されており、活性リチウムがリチウム金属、リチウム/アルミニウム合金、リチウム/シリコン合金、リチウム/炭素化合物及びその混合物から選択されることを特徴とする請求項1から8のいずれか一項に記載の電気化学セル。

【請求項10】 アノードの一部を形成する電気化学的に活性なリチウムがハウジング内に最初は存在していな

いことを特徴とする請求項1から8のいずれか一項に記載の電気化学セル。

【請求項11】 電解質が、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメトキシエタン、ジメチルカーボネート及びその混合物からなる群から選択される有機溶媒に溶解した、 $LiClO_4$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiBF_4$ 及びその混合物からなる群から選択されるリチウム塩を含み、アノードが電解質により透過可能で且つ含浸される電気絶縁材料の微孔質セパレータによりカソードから分離されていることを特徴とする請求項1から10のいずれか一項に記載の電気化学セル。

【請求項12】 スピネル型構造を有すると共に一般式： $Li_{1-x}D_xMn_{2-x}O_{4+d}$ （式中、(i)  $x$ は $0 \leq x < 0.33$ となるような数であり、(ii)  $d$ は $0 \leq d < 0.5$ となるような数であり、但し $x$ 及び $d$ の値はマンガンカチオンの酸化状態 $N$ が $3.5 < N < 4.0$ となるように選択され、(iii)  $D$ は1価又は多価金属カチオンであり、(iv)  $b$ は $D$ の酸化状態である）を有するリチウム、マンガン及び酸素からなる少なくとも1種の電気化学的に活性な化合物を含むカソードと、電解質とをセルハウジングに装填する段階と、カソードからのリチウムがセルハウジング内でアノードの少なくとも一部を形成するように充電電位をセルに印加することができ、電解質がカソードをアノードに電気化学的に結合し、またカソードをアノードから電気的に絶縁するように電解質及びカソードをハウジング内に配置する段階とを含む、電気化学セルの製造方法。

【請求項13】  $300 \sim 750^\circ\text{C}$ の反応温度で2～96時間、リチウム塩、酸化リチウム、水酸化リチウム及びその混合物から選択され、空气中で加熱されると分解するリチウム含有成分を、マンガン塩、酸化マンガン、水酸化マンガン、酸化リチウムマンガン及びその混合物から選択され、空气中で加熱すると分解するマンガン含有成分と反応させ、式(1)の化合物を提供することによりカソード化合物を製造する段階を含むことを特徴とする請求項12に記載の方法。

【請求項14】 請求項12又は13に記載の方法により製造された電気化学セル。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、電気化学セルに係る。本発明は更に電気化学セルの製造方法にも係る。

## 【0002】

【課題を解決するための手段】 本発明の第1の態様によると、セルハウジングと、セルハウジング内に配置されており、スピネル型構造を有すると共に一般式： $Li_{1-x}D_xMn_{2-x}O_{4+d}$ （式中、(i)  $x$ は $0 \leq x < 0.33$ となるような数であり、(ii)  $d$ は $0 \leq d < 0.5$ となるような数であり、但し $x$ 及び $d$ の値はマンガンカチオンの酸化状態 $N$ が $3.5 < N < 4.0$ となるように

選択され、(iii) Dは1価又は多価金属カチオンであり、(iv) bはDの酸化状態である)を有するリチウム、マンガ及び酸素からなる少なくとも1種の電気化学的に活性化化合物を含むカソードと、セルハウジング内に配置された電解質を含む電気化学セルが提供され、セルハウジング、電解質及びカソードは、カソードからのリチウムがセルハウジング内でアノードの少なくとも一部を形成するように充電電位をセルに印加することができ、電解質がカソードをアノードに電気化学的に結合し、またカソードをアノードから電気的に絶縁するように配置されている。

【0003】化合物に関して本発明の1態様によると、DはLiであり得、従ってbは1であり、その場合式(1)は $Li_{1-x}Mn_{2-x}O_{4+d}$ である。一方、本発明の別の態様によると、DはLi以外の金属カチオンでもよい。その場合、Mgのような2価金属カチオンであり得、bは2である。DがMgであるとき、式(1)は $Li_{1-x}Mg_{x/2}Mn_{2-x}O_{4+d}$ となる。本発明の更に別の態様によると、DはLi以外の1価金属カチオン(例えばAg)であり得、その場合、式(1)は $Li_{1-x}Ag_xMn_{2-x}O_{4+d}$ となる。本発明の更に別の態様によると、Dは $Co^{3+}$ のような3価金属であり得、その場合、式(1)は $Li_{1-x}Co_{x/3}Mn_{2-x}O_{4+d}$ となる。

【0004】以下、DがLiの場合、即ち式(1)が $Li_{1-x}Mn_{2-x}O_{4+d}$ である場合に関して本発明の原理を説明する。化合物中のマンガカチオンの酸化状態Nは $3.5 < N < 4.0$ である。従って、カソードの化合物はLi-Mn-O相図に見いだされ、20℃のLi-Mn-O相図の等温部分において $LiMn_2O_4$ 、 $Li_4Mn_5O_{12}$ 及び $Li_2Mn_4O_9$ を頂点とする連結三角形の内側に位置し、即ち $LiMn_2O_4$ - $Li_2Mn_4O_9$ 連結線、 $Li_2Mn_4O_9$ - $Li_4Mn_5O_{12}$ 連結線及び $Li_4Mn_5O_{12}$ - $LiMn_2O_4$ 連結線により画成される境界を有する三角形の領域に該当する。従って、本発明によると連結三角形から除外される化合物は $LiMn_2O_4$ と $Li_4Mn_5O_{12}$ - $Li_2Mn_4O_9$ 連結線上に位置する全化合物であり、このような化合物は $Li_2O \cdot yMnO_2$  ( $2.5 \leq y \leq 4.0$ )により表される。

【0005】好ましくは、化合物に関して $0 \leq x < 0.2$ 且つ $0 \leq d < 0.2$ であり、従って $3.5 < N < 3.78$ である。化合物は、前記Li-Mn-O相図等温部分において $LiMn_2O_4$ 、 $Li_{1-2}Mn_{1-8}O_4$ 及び $LiMn_2O_{4.2}$ を頂点とする連結三角形の内側に位置し、即ち $LiMn_2O_4$ - $LiMn_2O_{4.2}$ 連結線、 $LiMn_2O_{4.2}$ - $Li_{1-2}Mn_{1-8}O_4$ 連結線及び $Li_{1-2}Mn_{1-8}O_4$ - $LiMn_2O_4$ 連結線(但し、上述のように $LiMn_2O_4$ を含まない)により画成される境界を有する三角形の領域に該当する。

【0006】より好適には、 $0 \leq x \leq 0.1$ 且つ $0 \leq d \leq 0.1$ であり、従って $3.5 < N \leq 3.74$ である。

より特定のには $d=0$ 且つ $0 < x \leq 0.1$ であり得、従って $3.5 < N \leq 3.63$ である。例えば、 $d=0$ 且つ $0 < x \leq 0.05$ であり得、従って $3.5 < N \leq 3.56$ である。Nの下限は3.51、より好ましくは3.505であり得る。

【0007】カソードの化合物は、リチウム塩、酸化リチウム、水酸化リチウム及びその混合物から選択され、空气中で加熱されると分解するリチウム含有成分を、マンガ塩、酸化マンガ、水酸化マンガ、酸化リチウムマンガ及びその混合物から選択され、空气中で加熱すると分解するマンガ含有成分と反応させることにより化学的に製造され得る。そのとき、リチウム成分とマンガ成分との割合は化合物の上記組成即ち $Li_{1-x}Mn_{2-x}O_{4+d}$ を満足するように選択され、反応温度及び反応時間は化合物中に適正なマンガ酸化状態を提供し且つ反応生成物又は化合物を望ましくない生成物に分解又は不均化しないように調節される。

【0008】例えば、リチウム成分は水酸化リチウム( $LiOH$ )、硝酸リチウム( $LiNO_3$ )又は炭酸リチウム( $Li_2CO_3$ )であり得、マンガ成分は炭酸マンガ( $MnCO_3$ )であり得る。

【0009】典型的には、リチウム塩を使用し且つ $Li_{1-x}Mn_{2-x}O_{4+d}$ 中のxが $>0$ であるとき、反応温度は $300 \sim 750^\circ C$ に維持され、これ以上の温度になると化合物は安定的な化学量論的スピネル及び岩塩相に分解する。

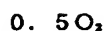
【0010】従って、例えば化合物は反応式： $1.95MnCO_3 + 0.525Li_2CO_3 + 0.7625O_2 \rightarrow Li_{1-05}Mn_{1-95}O_4 + 2.475CO_2$ に従って $MnCO_3$ 及び $Li_2CO_3$ を空气中で $300 \sim 750^\circ C$ で2~96時間加熱することにより形成され得る。

【0011】それ以上の温度になると、得られる生成物は反応式： $Li_{1-05}Mn_{1-95}O_4 \rightarrow 0.95LiMn_2O_4 + 0.05Li_2MnO_3$ に従って分解し、安定的な化学量論的スピネル及び岩塩相を生成する。

【0012】一方、 $MnCO_3$ の代わりに電解的又は化学的に製造され得る $\gamma$ - $MnO_2$ のような二酸化マンガを使用することもでき、その場合、温度は反応中に酸素が失われて所望の化学量論的化合物を与えるように選択される。典型的には、反応温度は $300 \sim 750^\circ C$ に維持される。

【0013】即ち化合物は反応式： $1.05LiOH + 1.95MnO_2 \rightarrow Li_{1-05}Mn_{1-95}O_4 + 0.2125O_2 + 0.525H_2O$ に従って $\gamma$ - $MnO_2$ 及び $LiOH$ を $300 \sim 750^\circ C$ で2~96時間加熱することにより形成され得る。

【0014】一方、 $Li_{1-x}Mn_{2-x}O_{4+d}$ 中で $x=0$ 且つ $0 < d < 0.2$ である場合には、 $N > 3.5$ の値を得るために典型的にはより低い合成温度(例えば約 $600^\circ C$ )が必要である。即ち化合物は反応式：



に従って $\gamma$ - $MnO_2$ 及び $LiOH$ を2:1のモル比で300~600℃で2~96時間加熱することにより形成され得る。

【0015】セルハウジングは電気化学的に活性なリチウムをアノード又は負電極の少なくとも一部として最初から含んでいてもよく、アノードはアノード端末に電気化学的に接続され得る。活性リチウムはリチウム金属、リチウム/アルミニウム合金、リチウム/シリコン合金、リチウム/炭素化合物及びその混合物からなる群から選択され得る。

【0016】しかしながら、アノードの一部を形成する電気化学的に活性なリチウムはハウジング内に最初には存在していなくてもよい。

【0017】電解質は非水性であり得、有機溶媒（例えばプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメトキシエタン、ジメチルカーボネート又はその混合物）に溶解したリチウム塩（例えば $LiClO_4$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiBF_4$ 又はその混合物）を含む。アノードは電解質により透過可能で且つ含浸される電気絶縁材料の微孔質セパレータによりカソードから分離され得る。 $LiClO_4$ 、 $LiAsF_6$ 及び $LiBF_4$ を具体的に挙げたが、原則として任意の適切な有機溶媒に溶解した任意の適切なリチウム塩を電解質として使用することができる。このようなセルにおいてアノードの他の成分に対するアノード中のリチウムの割合は典型的には当業者に通常使用されるような割合である。

【0018】本発明の第2の態様によると、スピネル型構造を有すると共に一般式： $Li_{1-x}D_xMn_{2-x}O_{4+d}$ （式中、(i)  $x$ は $0 \leq x < 0.33$ となるような数であり、(ii)  $d$ は $0 \leq d < 0.5$ となるような数であり、但し $x$ 及び $d$ の値はマンガンカチオンの酸化状態 $N$ が $3.5 < N < 4.0$ となるように選択され、(iii)  $D$ は1価又は多価金属カチオンであり、(iv)  $b$ は $D$ の酸化状態である）を有するリチウム、マンガ及び酸素からなる少なくとも1種の電気化学的に活性な化合物を含むカソードと、電解質とをセルハウジングに装填する段階と、カソードからのリチウムがセルハウジング内でアノードの少なくとも一部を形成するように充電電位をセルに印加することができ、電解質がカソードをアノードに電気化学的に結合し、またカソードをアノードから電気的に絶縁するように電解質及びカソードをハウジング内に配置する段階とを含む、電気化学的セルの製造方法が提供される。

【0019】前記方法は、上述のように300~750℃の反応温度で2~96時間リチウム塩、酸化リチウム、水酸化リチウム及びその混合物から選択され、空气中で加熱されると分解するリチウム含有成分を、マンガ

ンガン及びその混合物から選択され、空气中で加熱すると分解するマンガン含有成分と反応させ、式(1)の化合物を提供することによりカソードを製造する段階を含み得る。

【0020】本発明は上述のような方法により製造される電気化学セルにも及ぶ。

【0021】電気化学セルが最初には活性リチウムアノードを有していない場合には、金属又は遊離リチウムの不在下で装填、貯蔵及び輸送できるという利点がある。即ち遊離リチウムが存在しないので、簡単且つ安全に輸送することができ、無期限に貯蔵することができる。セルは使用時に、カソードが完全充電状態又は完全充電と完全放電との間の状態になるまで充電電位により簡単に稼働即ち活性化することができる。

【0022】純リチウム電極は、セルが動作中に通気した場合に火災危険があるので、特に再充電可能なセルで使用する場合に安全でないとみなされる。バッテリーにおける再充電可能なリチウムセルの安全性の危険を最小限にするようにリチウムを挿入するために4Vセルのアノードに炭素（グラファイト）電極を使用する傾向が高まっている。このようなセルでは、炭素アノードは放電中に、挿入された全リチウムをシステム中に容易に放出しないので、炭素アノードにリチウムを供給するためにやや過放電されたカソード材料を使用すると有利である。従って、有効なセルの作動のためにカソード又はアノード中のリチウム量の間で慎重にバランスをとらなければならない。

【0023】本発明者らは、電極材料として式(1)の酸化リチウムマンガン化合物を使用することによりこれらの問題の重大性を少なくとも軽減できると考える。

【0024】

【実施例】以下、添付図面を参考に非限定的な実施例により本発明を説明する。

【0025】図1及び図2は、 $LiMn_2O_4$ 、 $Li_4Mn_5O_{12}$ 及び $Li_2Mn_4O_9$ を頂点とする連結三角形を含む $Li-Mn-O$ の相図の20℃における等温部分を示す。スピネル型構造を有する本発明の電気化学セルのカソードの電気化学的に活性なリチウム、マンガ及び酸素をベースとする化合物は、上述のように式 $Li_{1-x}Mn_{2-x}O_{4+d}$ （式中、 $0 \leq x < 0.33$ 且つ $0 \leq d < 0.5$ ）により表され得る。これらの化合物は前記連結三角形により定義されるが、 $LiMn_2O_4$ と $Li_4Mn_5O_{12}$ — $Li_2Mn_4O_9$ 連結線上の化合物は除く。より好適な化合物は $LiMn_2O_4$ 、 $Li_{1.8}Mn_{1.8}O_4$ 及び $LiMn_2O_{4.2}$ を頂点とする連結三角形により定義され、即ち式 $Li_{1-x}Mn_{2-x}O_{4+d}$ 中、 $0 \leq x < 0.2$ 且つ $0 \leq d < 0.2$ である。

【0026】上記式中、 $x=0$ 且つ $d=0$ であるとき、化合物はスピネル $Li(Mn_2)_4$ であり、 $x=0.33$ 且つ $d=0$ であるとき、化合物は同様にスピネルである

$\text{Li}_{1-33} \text{Mn}_{1-67} \text{O}_4$ であり、従ってスピネル式  $\text{Li}_{1-33} (\text{Mn}_{1-67} \text{Li}_{0.33}) \text{O}_4$  又は  $\text{Li}_4 \text{Mn}_5 \text{O}_{12}$  で表すことができる。これらの化合物はいずれも一般式 A

$[\text{B}_2] \text{X}_4$  (式中、X原子は面共有及び辺共有X四面体及び八面体からなる負に帯電されたアニオンアレーを形成するように立方体に最密充填されるように配置されている) の化学量論的スピネル化合物である。式 A

$[\text{B}_2] \text{X}_4$  中、A原子は四面体部位カチオンであり、B原子は八面体部位カチオンであり、即ちAカチオン及びBカチオンは夫々四面体及び八面体部位を占有する。単位セルの原点が中心(3m)に位置する理想的なスピネル構造では、最密充填アニオンはスペースグループ  $\text{Fd} \overline{3}m$  の  $32e$  位に配置される。各単位セルは、3つの結晶学的に非等価の位置 8a、8b及び48fに配置された64個の四面体間隙と、結晶学的に非等価の位置  $16c$  及び  $16d$  に配置された32個の八面体間隙とを含む。A  $[\text{B}_2] \text{X}_4$  スピネルにおいてAカチオンは8a四面体間隙に位置し、Bカチオンは  $16d$  八面体間隙に位置する。従って、立方体単位セル当たり56個の空の四面体部位と16個の八面体部位とが存在する。

【0027】スピネル酸化リチウムマンガン化合物が約4V及び約3Vで動作する再充電可能なリチウムセルで使用できることは知られている。即ち、組成範囲  $\text{Li}_{1-y} \text{Mn}_2 \text{O}_4$  ( $0 \leq y < 1$ ) で使用される場合には4Vセル、典型的には  $\text{Li}/\text{プロピレンカーボネート}$  中  $1 \text{M LiClO}_4/\text{Li}_{1-y} \text{Mn}_2 \text{O}_4$  の構造を有するセルの電極材料として  $\text{LiMn}_2 \text{O}_4$  を使用できることは知られている。yが0であるとき、この4Vセルは効果的な放電状態にある。セルは  $\text{LiMn}_2 \text{O}_4$  電極からリチウムを除去し、カチオンの酸化状態を3.5から4.0に増加させることにより充電される。このプロセス中、スピネル構造の立方体対称は維持される。充電中、リチウムは上述のようにアノードに堆積される。y=1では完全に酸化されたカソードに  $\lambda\text{-MnO}_2$  相が生じるが、実際にはスピネル構造から全リチウムを電気化学的に除去することは極めて困難である。本発明者らは、高電圧では  $\text{Mn}^{3+}$  イオンの一部が反応式:  $2\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{4+} + \text{Mn}^{2+}$  に従って不均化する傾向があり、 $\text{Mn}^{2+}$  イオンが電解質中に溶解し、リチウムアノードに移動して減少し、リチウム電極を不動態化すると考える。これは当然セルの動作に有害である。

【0028】本発明者らは、 $\text{LiMn}_2 \text{O}_4$  ではスピネル構造中に同数の  $\text{Mn}^{3+}$  及び  $\text{Mn}^{4+}$  イオンが存在し、従ってMnの平均酸化状態が3.5であることに留意し、 $\text{LiMn}_2 \text{O}_4$  中よりもMn酸化状態が高い電極を製造することにより、即ちスピネル電極中の  $\text{Mn}^{3+}$  数を減少させ、電極中の  $\text{Mn}^{4+}$  イオン濃度を増加させることにより、スピネル電極の溶解度を減少させることができると考える。

【0029】即ちMnカチオンの酸化状態は、式  $\text{Li}_{1-x} \text{Mn}_{2-x} \text{O}_{4+d}$  ( $0 < x < 0.33$  且つ  $d=0$ ) に従ってマンガンのリチウムで置き換えることにより、又は  $x=0$  且つ  $0 < d < 0.5$  でスピネル中の酸素濃度を増加させることにより、又は本発明に従ってx及びdの両方を変化させることにより増加することができる。一方、Mnカチオンの酸化状態は、上述のように式  $\text{Li}_{1-x} \text{Mg}_{x/2} \text{Mn}_{2-x} \text{O}_{4+d}$  又は  $\text{Li}_{1-x} \text{Co}_{x/3} \text{Mn}_{2-x} \text{O}_{4+d}$  に従ってMg及びCoのような金属カチオンを酸化リチウムマンガんにドーピングすることにより増加させることができる。

【0030】一方、リチウムセル中で公称3V電極として  $\text{LiMn}_2 \text{O}_4$  を使用できることも知られており、その場合、充電カソードとして動作する。放電中、リチウムイオンは岩塩  $\text{Li}_2 \text{Mn}_2 \text{O}_4$  化学量論値に到達するまで  $\text{LiMn}_2 \text{O}_4$  スピネルカソードに挿入される。典型的には、このようなセルは  $\text{Li}/\text{プロピレンカーボネート}$  中  $1 \text{M LiClO}_4/\text{Li}_{1-x} \text{Mn}_2 \text{O}_4$  の構造を有する。このスピネル電極は組成範囲  $\text{Li}_{1-z} [\text{Mn}_2] \text{O}_4$  ( $0 \leq z \leq 1$ ) にわたって2相電極として動作する。リチウムを  $\text{LiMn}_2 \text{O}_4$  に挿入すると、スピネル構造の立方体対称は  $\text{Jahn-Teller}$  効果により四面体対称に歪み、このときMn酸化状態は約3.5である。この歪みプロセスは単位セルの約6%の膨張を伴う。 $\text{Li}_{1-z} \text{Mn}_2 \text{O}_4$  は約2.7Vで動作可能な公称3Vリチウムセルで再充電可能なカソード材料としてさほど効果的に動作しないことが知見され、サイクル中観察された容量の損失は主に  $\text{Jahn-Teller}$  歪みに起因することが判明した。

【0031】従って、 $\text{LiMn}_2 \text{O}_4$  を炭素/ $\text{LiMn}_2 \text{O}_4$  セルでカソードとして使用する場合には以下の欠点が生じる。

【0032】即ち上記不均化反応により上記のような  $\text{Mn}^{2+}$  イオンの溶解が生じ、過放電状態でセルを負荷すると、 $\text{Li}_{1-z} \text{Mn}_2 \text{O}_4$  電極中の四面体相は良好なサイクル特性をもたない。

【0033】これらの欠点は以下に記載するような本発明の電気化学セルで少なくとも軽減される。

【0034】非限定的な例として、本発明に従って  $d=0$  のときに式  $\text{Li}_{1-x} \text{Mn}_{2-x} \text{O}_4$  に  $x=0.05$ ,  $x=0.1$  及び  $x=0.2$  を採用するか、又は  $x=0$  のときに  $d=0.1$  及び  $d=0.2$  を採用し、これらの値を標準  $\text{LiMn}_2 \text{O}_4$  電極に比較することにより、本発明の電気化学セルで電極として上記のような式(1)の化合物を使用できることを立証できる。

【0035】特性の変化を下記表1に示す。

【0036】

【表1】

表1

| 電極出発組成<br>(放電カソード)                           | スピネル<br>電極の<br>Mn酸化状態 | 完全酸化<br>スピネル電極<br>(Mn=4+)の組成                       | 化学量論的<br>スピネル組成に<br>放電した時の<br>完全酸化電極の<br>理論容量 | Jahn-Teller歪みの<br>開始時、即ちMn酸化<br>状態=3.5の電極の<br>組成 |
|--|-----------------------|--|---|--|
| $\text{LiMn}_2\text{O}_4$                    | 3.50                  | $\text{Mn}_2\text{O}_4$ ( $\lambda\text{-MnO}_2$ ) | 154mAh/g                                      | $\text{LiMn}_2\text{O}_4$                        |
| $\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ | 3.56                  | $\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$        | 132mAh/g                                      | $\text{Li}_{1.175}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$    |
| $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.90}\text{O}_4$  | 3.63                  | $\text{Li}_{0.4}\text{Mn}_{1.90}\text{O}_4$        | 110mAh/g                                      | $\text{Li}_{1.35}\text{Mn}_{1.90}\text{O}_4$     |
| $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{1.80}\text{O}_4$  | 3.78                  | $\text{Li}_{0.8}\text{Mn}_{1.80}\text{O}_4$        | 63mAh/g                                       | $\text{Li}_{1.7}\text{Mn}_{1.80}\text{O}_4$      |
| $\text{LiMn}_2\text{O}_{4.1}$                | 3.60                  | $\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_{4.1}$         | 133mAh/g                                      | $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_2\text{O}_{4.1}$       |
| $\text{LiMn}_2\text{O}_{4.2}$                | 3.70                  | $\text{Li}_{0.4}\text{Mn}_2\text{O}_{4.2}$         | 101mAh/g                                      | $\text{Li}_{1.4}\text{Mn}_2\text{O}_{4.2}$       |

【0037】完全酸化電極の理論容量は $\lambda\text{-MnO}_2$ よりも小さいが、この欠点は出発電極中のMnカチオンの平均酸化状態を $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ に比較して高くし、リチウムが電極から抽出されるときに $\text{Mn}^{2+}$ カチオンの溶解を抑制することにより対処できると考えられる。更に、これらの電極はMnカチオンの酸化状態が3.5+に達してJahn-Teller歪みを開始する化学量論値までは少なくとも四面体対称でなく立方体対称を有する過放電カソードを形成することができるので、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ よりも大きいサイクル作動安定性を提供する。

【0038】表1の化合物は次のように形成され得る。

【0039】実施例1（対照）

$\text{LiNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ と化学的に調製した $\gamma\text{-MnO}_2$ （‘CMD’）とを1:2のLi:Mn原子比で反応させることにより $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ を合成した。混合物をヘキサン中でボールミル粉碎し、空気中で48時間450℃で加熱した後、更に48時間750℃で加熱した。図3（b）はスピネル生成物のX線回折パターンを示し、図4はLi/プロピレンカーボネート中1M  $\text{LiClO}_4$ /実施例1の生成物である $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 型の電気化学セルの最初の10サイクルの充電及び放電曲線を示す。電極容量は、図12に与える電極容量対サイクル数のプロットにより明かなように、サイクルと共に減少する。

【0040】実施例2（対照）

出発材料 $\text{LiNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ を $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ に代えた以外は実施例1と同様に操作した。図3（a）はスピネル生成物のX線回折パターンを示し、図5はLi/プロピレンカーボネート中1M  $\text{LiClO}_4$ /実施例2の生成物である $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 型のセルの最初の10サイクルの充電及び放電曲線を示す。電極容量は、図12に与

える電極容量対サイクル数の曲線により明かなように、サイクルと共に減少する。

【0041】実施例3

$\text{LiNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ と $\gamma\text{-MnO}_2$ （‘CMD’）とを、1.05:1.95のLi:Mn原子比で反応させることにより $\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ を調製した。混合物をヘキサン中でボールミル粉碎し、空気中で450℃で48時間加熱した後、750℃で更に48時間加熱した。生成物の粉末X線回折パターンを図15（a）に示す。図6はLi/プロピレンカーボネート中1M  $\text{LiClO}_4$ /実施例3の生成物である $\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ 型のセルの最初の10サイクルの充電及び放電曲線を示し、図13に与える電極容量対サイクル数のプロットにより明かなように電極の安定性は改善される。

【0042】実施例4

出発材料 $\text{LiNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ を $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ に代えた以外は実施例3と同様に操作した。混合物を450℃で48時間加熱した後、570℃で更に48時間加熱した。生成物のX線回折パターンを図15（b）に示し、図7は本実施例の生成物材料を電極として組み込んだ実施例1の型のセルの最初の10サイクルの充電及び放電曲線を示す。図13に与える電極容量対サイクル数のプロットにより明かなように電極の安定性は改善される。

【0043】実施例5

混合物を450℃で48時間加熱した後、650℃で更に48時間加熱した以外は実施例4と同様に操作した。生成物のX線回折パターンを図15（c）に示す。図8は本実施例の生成物材料を電極として組み込んだ実施例1の型のセルの最初の10サイクルの充電及び放電曲線を示す。図13に与える電極容量対サイクル数のプロッ

トにより明かなように電極の安定性は改善される。

#### 【0044】実施例6

$\text{LiNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  と  $\gamma\text{-MnO}_2$  (‘CMD’) とを 1.1:1.9 の  $\text{Li}:\text{Mn}$  原子比で反応させることにより  $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$  を調製した。混合物をヘキサン中でボールミル粉碎し、空気中で  $450^\circ\text{C}$  で 48 時間加熱した。その後、 $750^\circ\text{C}$  で更に 48 時間加熱した。生成物の粉末 X 線回折パターンを図 16 (a) に示す。本実施例の生成物材料を電極として組み込んだ実施例 1 の型のセルの最初の 10 サイクルの充電及び放電曲線を図 9 に示す。図 14 に与える電極容量対サイクル数のプロットにより明かなように、電極容量はサイクルと共にやや増加する。

#### 【0045】実施例7

出発材料  $\text{LiNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  を  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  に代えた以外は実施例 6 と同様に操作した。混合物を  $450^\circ\text{C}$  で 48 時間加熱した後、 $570^\circ\text{C}$  で更に 48 時間加熱した。生成物材料の粉末 X 線回折パターンを図 16 (b) に示す。本実施例の生成物材料を電極として組み込んだ実施例 1 の型のセルの最初の 10 サイクルの充電及び放電曲線を図 10 に示す。図 14 に与える電極容量対サイクル数のプロットにより明かなように電極容量はサイクルと共にやや増加する。

#### 【0046】実施例8

混合物を  $450^\circ\text{C}$  で 48 時間加熱した後、 $650^\circ\text{C}$  で更に 48 時間加熱した以外は実施例 7 と同様に操作した。生成物の粉末 X 線回折パターンを図 16 (c) に示す。本実施例の生成物材料を電極として組み込んだ実施例 1 の型のセルの最初の 10 サイクルの充電及び放電曲線を図 11 に示す。図 14 に与える電極容量対サイクル数のプロットにより明かなように電極容量はサイクルと共にやや増加する。

【0047】本発明の化合物を電極として組み込んだセルの容量のサイクル安定性は図 6、図 7、図 8、図 9、図 10、図 11、図 13 及び図 14 に明示される。

【0048】図 17 及び図 18 では、2.7V のセル平坦域までサイクルが進行した場合の安定性を比較するために、実施例 2 及び 3 のセルを 2.7V ~ 4.5V でサイクル作動した。本発明のセル (図 18) は、本発明の電極における Jahn-Teller 効果の抑制により、対照セルに比較してこれらの条件下で改善された安定性を示した。換言するならば、実施例 2 のセルは Jahn-Teller 効果による四面体歪みに起因する容量損失を約 2.7V で示すが、実施例 3 のセルではこのような歪みは抑制される。

#### 【0049】実施例9

$\text{Li}_2\text{CO}_3$  及び  $\gamma\text{-MnO}_2$  (化学的に調製した CMD) からの化学量論的に必要な量のリチウム及びマンガンを空気中で  $650^\circ\text{C}$  で 48 時間反応させることにより、 $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$  を調製した。スピネル生成物又

は化合物の X 線回折パターンを図 19 に示す。 $\text{Li}/$ プロピレンカーボネート中 1M  $\text{LiClO}_4$ /本実施例の生成物材料である  $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$  型のセルの最初の 10 サイクルの充電及び放電曲線を夫々図 20A 及び 20B に示す。電極容量対サイクル数のプロットにより電極の安定性を図 21 に示す。 $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$  g 当たり 90mAh の再充電可能な容量が電極から得られた。

#### 【0050】実施例10

$\gamma\text{-MnO}_2$  (CMD) と  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  とを 2:1 のモル比でまず最初に  $450^\circ\text{C}$  で 48 時間、次いで  $600^\circ\text{C}$  で 48 時間反応させることにより、組成  $\text{LiMn}_2\text{O}_{4+d}$  ( $0 < d \leq 0.2$ ) の電極を製造した。生成物の X 線回折パターンを図 22 に示す。 $\text{Li}/$ プロピレンカーボネート中 1M  $\text{LiClO}_4/\text{LiMn}_2\text{O}_{4+d}$  型のセルの最初の 10 サイクルの充電及び放電曲線を図 23 に示す。このセルは約 115mAh/g (図 24) の安定したサイクル容量を示した。

【0051】本発明は、上述のように  $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_{4+d}$  電極から形成される脱リチオ化カソード以外に  $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_{4+d}$  電極から形成される過放電カソード (特に前駆物質電極の立方体対称が維持されるような過放電カソード) にも及ぶ。

【0052】図 25 では、本発明のテストセルの概略側断面を全体として参照番号 10 により示す。セルはハウジング 12 から構成され、該ハウジングはアノード端末 14 と、カソード端末 16 と、ハウジングをカソードコンパートメントとアノードコンパートメントに分割する微孔質ポリプロピレンセルセパレータ 18 とを有する。アノードコンパートメントには端末 14 と接触するようにアノード 20 が配置されている。セルカソード 22 は、カソード端末 16 と接触するようにカソードコンパートメントに配置されており、カソード材料は粒状形態であるが、ポリテトラフルオロエチレン (TPFE) 結合剤により凝集されて密集体を形成するように圧縮され、既存のコレクタと同様に慣用割合でアセチレンブラックが分散されている。アノードとカソードとは、プロピレンカーボネートである溶媒に溶解された  $\text{LiClO}_4$  の 1 モル溶液から成る電解質 24 により相互に結合されている。

【0053】アノードコンパートメントを構成し且つアノードを含むハウジング 12 の部分 12.1 は、カソードコンパートメントを構成し且つカソードを含むハウジングの部分 12.2 から 26 において電氣的に絶縁されている。

#### 【図面の簡単な説明】

【図 1】  $20^\circ\text{C}$  の  $\text{Li}-\text{Mn}-\text{O}$  相図の等温部分を示す。

【図 2】 図 1 の  $\text{Li}-\text{Mn}-\text{O}$  相図の等温部分の一部の拡大図を示す。



す)。

【図16】実施例6、7及び8の化合物のX線回折パター

【符号の説明】

- |    |        |
|----|--------|
| 10 | セル     |
| 12 | ハウジング  |
| 14 | アノード端末 |
| 16 | カソード端末 |
| 18 | セパレータ  |
| 20 | アノード   |
| 22 | カソード   |
| 24 | 電解質    |

【図2】

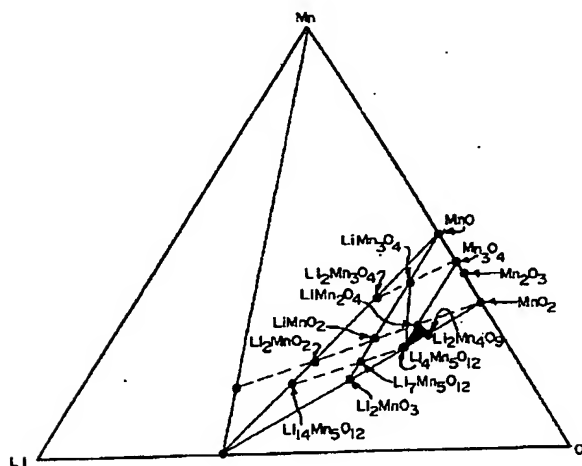


FIG 1

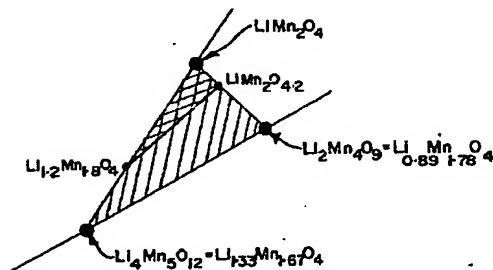


FIG 2

【図3】

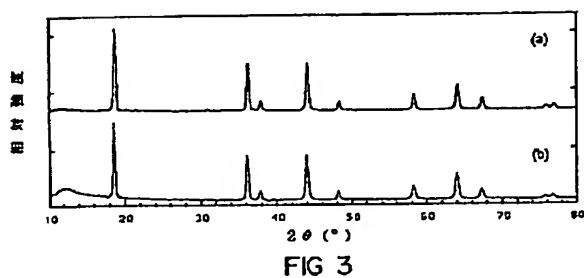


FIG 3

【図4】

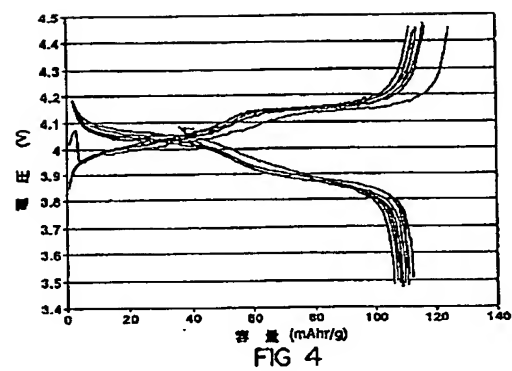


FIG 4

【図5】

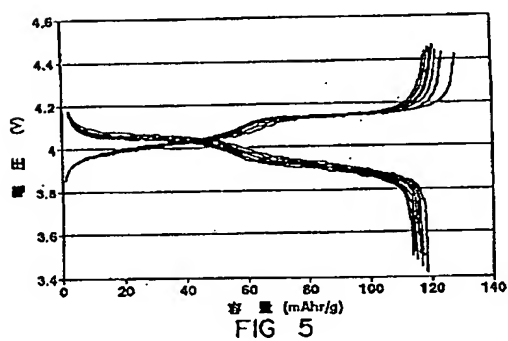


FIG 5

【図6】

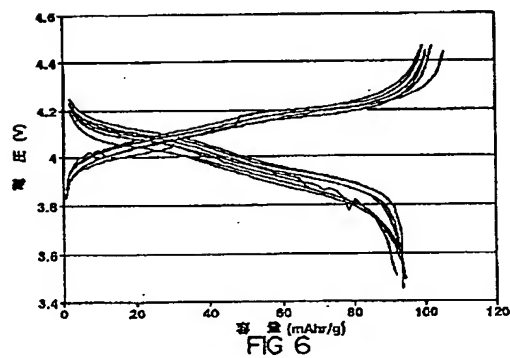


FIG 6

【図7】

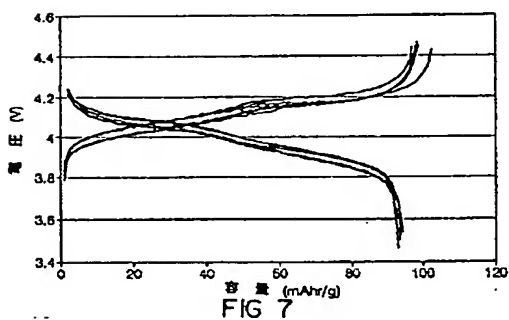


FIG 7

【図8】

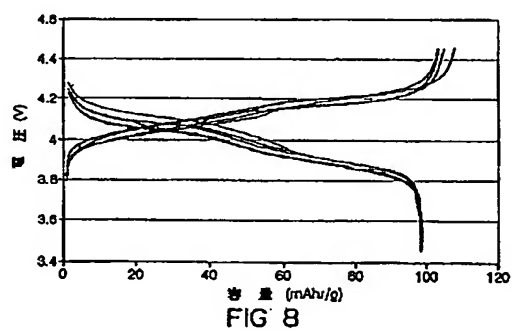


FIG 8

【図9】

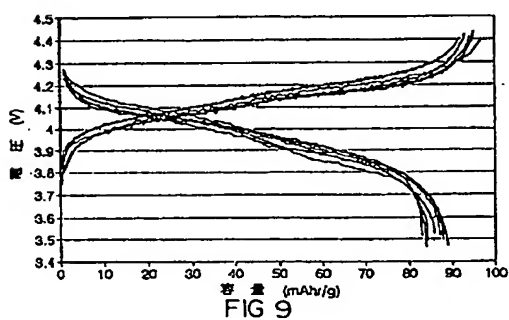
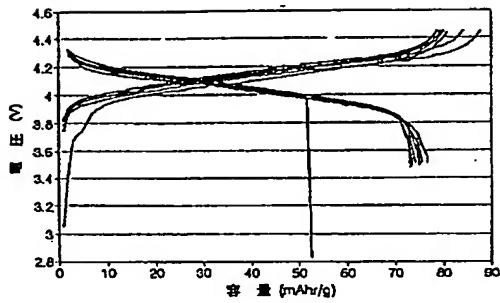
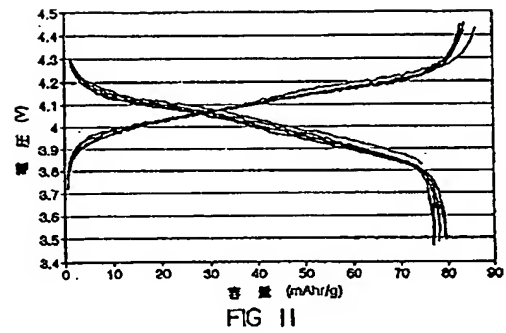


FIG 9

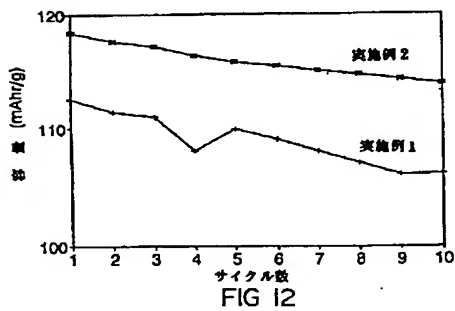
【図10】



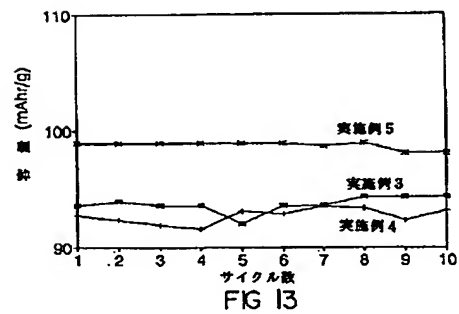
【図11】



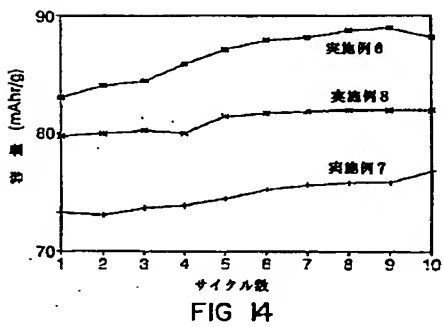
【図12】



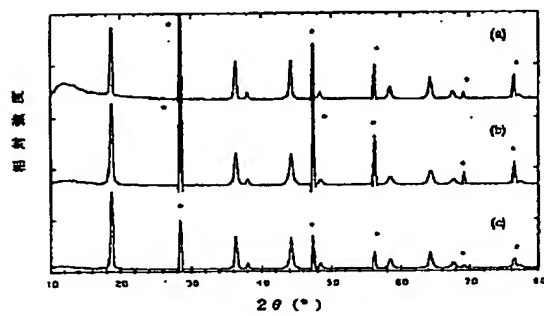
【図13】



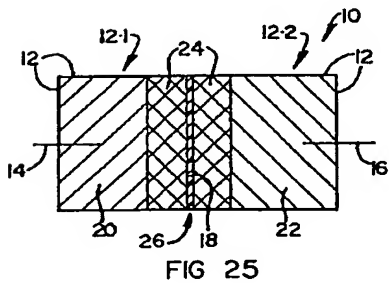
【図14】



【図15】



【図25】



【図16】

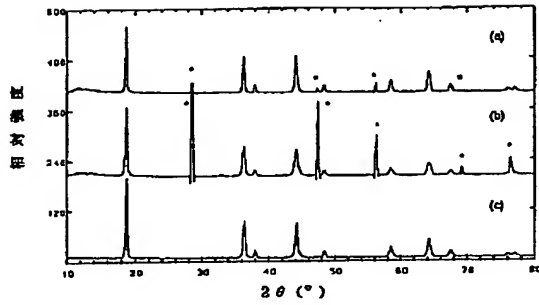


FIG 16

【図17】

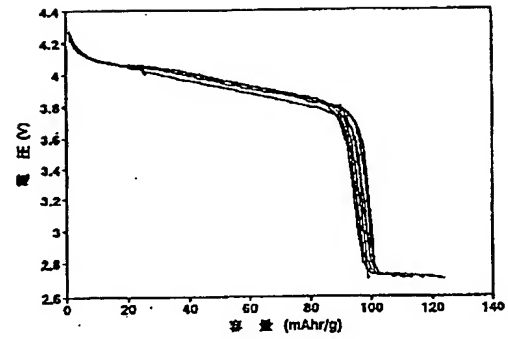


FIG 17

【図18】

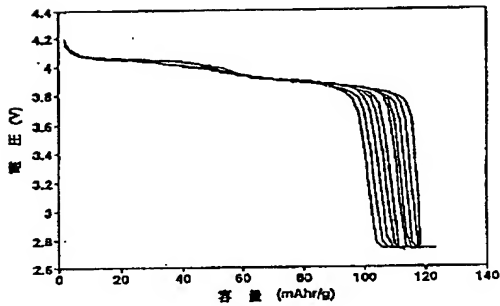


FIG 18

【図19】

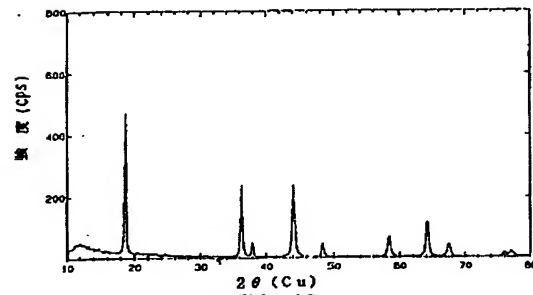


FIG 19

【図20】

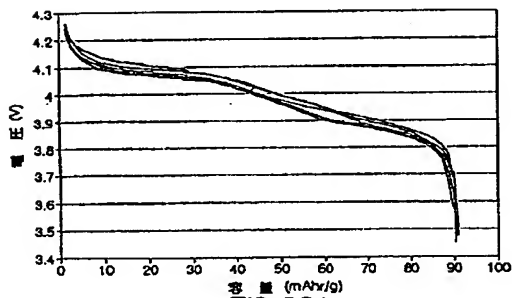
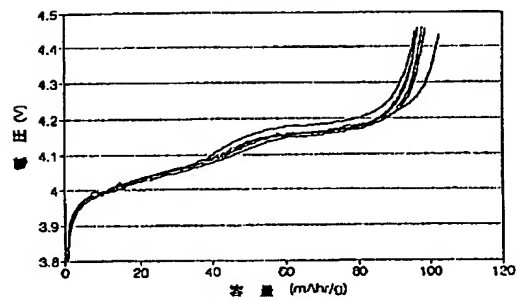


FIG 20A



B

【図21】

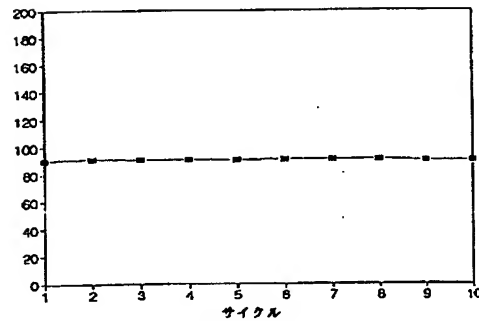


FIG 21

【図22】

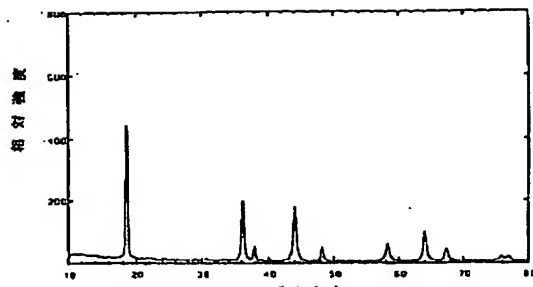


FIG 22

【図23】

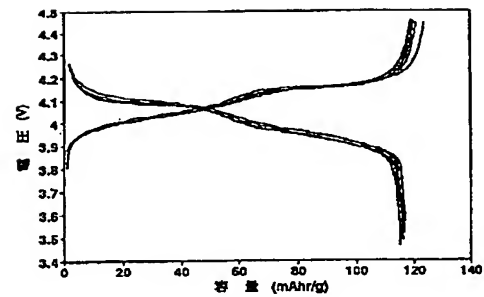


FIG 23

【図24】

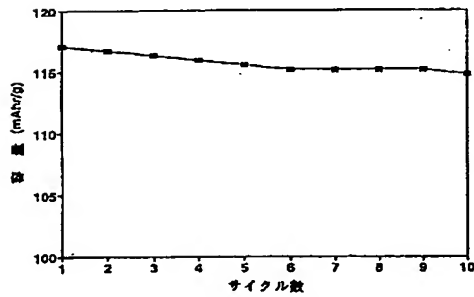


FIG 24

フロントページの続き

(72)発明者 マイケル・メイクピース・タツキレイ  
南アフリカ共和国、トランスバール・プロ  
ビンス、プレトリア、リンウッド・リッ  
ジ、カリペイア・ストリート・153

(72)発明者 ロザリンド・ジューン・ガモウ  
南アフリカ共和国、トランスバール・プロ  
ビンス、プレトリア、ガースフオンティ  
ン、アルバート・アダムソン・ストリー  
ト・341